

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

SERVICES

INSIDE DELPHION

My Account | Profile

Search: Quicknumber | Submit | Advanced

The Delphion Integrated View

Get Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wo](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#) [Email](#)Title: **JP6052893A2: SOLID ELECTROLYTE BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A**Inventor: **KUBOTA SHUJI;**Assignee: **MITSUBISHI CABLE IND LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1994-02-25 / 1992-07-31**Application
Number: **JP1992000204652**IPC Code: **H01M 10/40;**Priority Number: **1992-07-31 JP1992000204652**

Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte battery having a solid electrolyte which is high in ion conductivity and is chemically stable and so highly reliable.

CONSTITUTION: A solid electrolyte battery D comprises a positive electrode 2, a negative electrode 3 made from metal lithium or its alloy, and a solid electrolyte 1 made from a polyethylene oxide, polysiloxane and an ion-dissociating metal salt. Preferably, the solid electrolyte is molded with 3 to 30 parts by weight of the ion-dissociating metal salt blended into 100 parts by weight of a mixture comprising 97 to 75 parts by weight of the polyethylene oxide and 3 to 25 parts by weight of polysiloxane. The solid electrolyte battery having a high electromotive force and a high discharge capacity, being excellent in a cycle characteristic so as to be chemically stable and highly reliable even in use for a long period, and exhibiting battery performance over a wide temperature range can thus be obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

INPADOC Legal Status: None [Get Now: Family Legal Status Report](#)Family: [Show 2 known family members](#)Other Abstract Info: **DERABS C94-104515 DERC94-104515**[Nominate](#)

[this for the Gallery...](#)

© 1997-2003 Thomson Delphion

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact](#)



(19)

(11) Publication number:

01

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 04204652

(51) Intl. Cl.: H01M 10/40

(22) Application date: 31.07.92

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 25.02.94</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: MITSUBISHI CABLE II</p> <p>(72) Inventor: KUBOTA SHUJI</p> <p>(74) Representative:</p>
--	---

(54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY

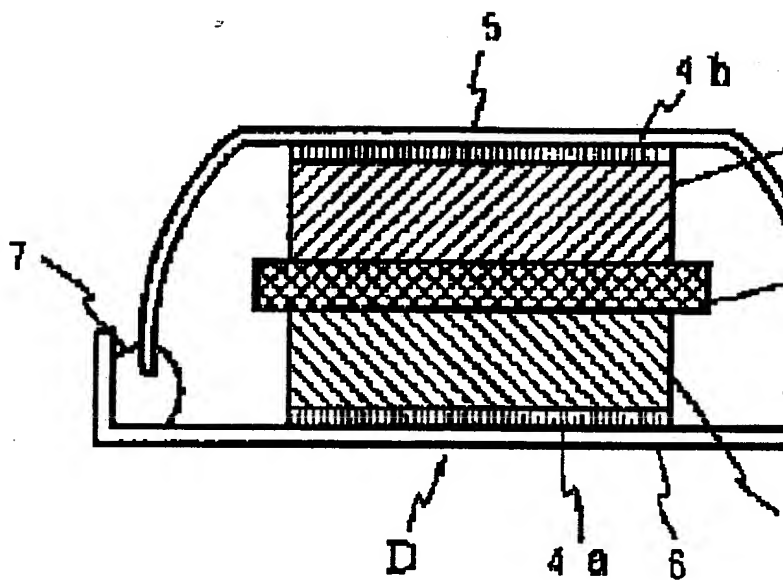
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte battery having a solid electrolyte which is high in ion conductivity and is chemically stable and so highly reliable.

CONSTITUTION: A solid electrolyte battery D comprises a positive electrode 2, a negative electrode 3 made from metal lithium or its alloy, and a solid electrolyte 1 made from a polyethylene oxide, polysiloxane and an ion-dissociating metal salt. Preferably, the solid electrolyte is molded with 3 to 30 parts by weight of the ion-dissociating metal salt blended into 100 parts by weight of a mixture comprising 97 to 75 parts by weight of the polyethylene oxide and 3 to 25 parts by weight of polysiloxane. The solid electrolyte battery having a high electromotive force and a high discharge capacity, being excellent in a cycle characteristic so as to be chemically

stable and highly reliable even in use for a long period, and exhibiting battery performance over a wide temperature range can thus be obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052893

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 04-204652

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.1992

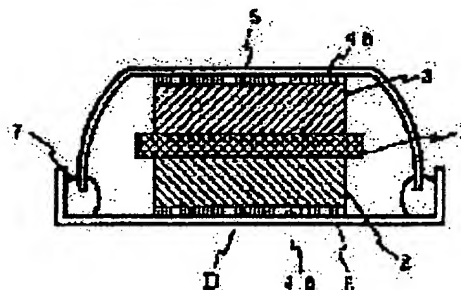
(72)Inventor : KUBOTA SHUJI

(54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte battery having a solid electrolyte which is high in ion conductivity and is chemically stable and so highly reliable.

CONSTITUTION: A solid electrolyte battery D comprises a positive electrode 2, a negative electrode 3 made from metal lithium or its alloy, and a solid electrolyte 1 made from a polyethylene oxide, polysiloxane and an ion-dissociating metal salt. Preferably, the solid electrolyte is molded with 3 to 30 parts by weight of the ion-dissociating metal salt blended into 100 parts by weight of a mixture comprising 97 to 75 parts by weight of the polyethylene oxide and 3 to 25 parts by weight of polysiloxane. The solid electrolyte battery having a high electromotive force and a high discharge capacity, being excellent in a cycle characteristic so as to be chemically stable and highly reliable even in use for a long period, and exhibiting battery performance over a wide temperature range can thus be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3279650

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52893

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int. CL⁵
H 0 1 M 10/40識別記号 庁内整理番号
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-204652

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(71)出願人 000003263

三菱電機工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 久保田 修司

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電

機工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 固体電解質電池

(57)【要約】

【目的】 イオン伝導度が高くまた化学的に安定で信頼性の高い固体電解質を有する固体電解質電池を提供すること。

【構成】 正極と、金属リチウムまたはその合金からなる負極と、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサンおよびイオン解離性金属塩よりなる固体電解質とで構成される固体電解質電池であって、望ましくは、該固体電解質がポリエチレンオキシド97～75重量部とポリシロキサン3～25重量部よりなる配合物100重量部に対し、イオン解離性金属塩を3～30重量部配合して成形したものである。

【効果】 高起電力、高放電容量で、かつ、サイクル特性に優れ、長期使用においても化学的に安定で信頼性が高く、しかも広範な温度域で電池性能を発揮する固体電解質電池が得られる。

(2)

特開平6-52893

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、金属リチウムまたはその合金からなる負極と、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサンおよびイオン解離性金属塩とよりなる固体電解質とで構成されることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項2】固体電解質が、ポリエチレンオキシド97～75重量部とポリシロキサン3～25重量部よりなる配合物100重量部に対し、イオン解離性金属塩を3～30重量部配合して成形したものである請求項1記載の固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質電池に関する。詳しくは、イオン伝導度が高く、また長期使用においても劣化しにくい固体電解質を用いた固体電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電池の固体電解質として、従来、ポリエチレンオキシドを用いることが知られている。このポリエチレンオキシドは、高結晶性であり、低温度域ではイオン伝導度が低いという問題があった。これを解消するために、①ポリエチレンオキシドを架橋体にしたり、②可塑剤として有機溶媒を添加することが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記①によってもイオン伝導度はまだ不十分であり、また②においては、時間が経過すると有機溶媒が電解質から滲み出すという問題があった。

【0004】本発明の目的は、上記のような欠点を解消し、広範な温度域でイオン伝導度が高く、また長期使用においても化学的に安定した信頼性の高い固体電解質を用いる固体電解質電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、固体電解質のイオン伝導度を向上させるため、ポリマーのセグメント運動を活発にする点に着目し種々検討を行った結果、ポリエチレンオキシドにガラス転位点(T_g)が低く、かつ、粘弾性高分子を配合したポリマー組成物より形成した固体電解質が、優れたイオン伝導度を示すとともに、有機溶媒の滲み出しも生じないことを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の固体電解質電池は、正極と、金属リチウムまたはその合金からなる負極と、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサンおよびイオン解離性金属塩とよりなる固体電解質とで構成され、好ましくは該固体電解質が、ポリエチレンオキシド97～75重量部とポリシロキサン3～25重量部よりなる配合物100重量部に対し、イオン解離性金属塩を3～30重量部配合して成形したものである。

【0006】

2

【作用】上記構成によれば、ポリシロキサンはガラス転移温度T_gが低いため、これを固体電解質の主成分であるポリエチレンオキシドに配合することによって電解質全体のT_gを下げるができる。ポリマー中でのリチウムイオンの移動はセグメント運動によるものであるが、上述の電解質のT_gの低下によりポリマーのセグメント運動が活発になるので、電解質のイオン伝導度を向上できるようにする。また、ポリシロキサンは高分子量でありながら粘りような液体であるため、これをポリエチレンオキシドに配合しても、固体電解質から滲み出すということがない。したがって、広範な温度域でイオン伝導度が高く、長期使用においても化学的に安定した固体電解質となる。

【0007】以下、本発明を詳細に記述する。図1は固体電解質電池の基本構成を示す模式断面図である。同図において、Dは固体電解質電池で、固体電解質1を正極2と負極3との間にセパレータとしての機能を兼ねて介在させ、上記正極2の外側面に圧着した集電体4aに圧接する正極缶6と、負極3の外側面に圧着した集電体4bに圧接する負極キャップ5とを絶縁体7で封止した構成となっている。

【0008】本発明で用いる固体電解質1は、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサンおよびイオン解離性金属塩から作製される。ポリエチレンオキシドとポリシロキサンの重量組成は、ポリエチレンオキシド97～75重量部、ポリシロキサン3～25重量部、好ましくはポリエチレンオキシド95～80重量部、ポリシロキサン5～20重量部が適当である。ポリシロキサンが3重量部より少ないと、ガラス転移温度T_gが下がらないのでセグメント運動が十分に活発化せず、一方、25重量部より多いと、ポリエチレンオキシドの相対量が少なくなり、固体電解質のイオン伝導度が低下し、またポリシロキサンが固体電解質から滲み出すという問題が生じ好ましくない。

【0009】本発明で使用するポリシロキサンとしては、シロキサン結合により主鎖結合を形成している高分子であればいずれも使用でき、特にポリジメチルシロキサンが好適に使用できる。また、本発明では、ポリエチレンオキシドとポリシロキサンとの相溶性が悪いため、上記ポリシロキサンの側鎖の一部にポリエチレンオキシドをグラフトさせたポリエーテル変性ポリシロキサンを相溶化剤として添加、またはポリシロキサンにかえて使用することが好ましい。

【0010】固体電解質1は、上記配合物100重量部に対し、金属塩を3～30重量%配合して金属イオンを含有させる。この金属塩としては、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiSCN、LiI、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、NaClO₄、NaBF₄、NaCF₃SO₃、NaI等が使用できる。本発明では、上記配合物をアセトニトリル等の極性有機溶媒に溶解し、十分に混合した後テフロン板上にキャスト

(3)

特開平6-52893

3

ト法で成形することにより任意の形状、大きさに成形して基体を作製する。

【0011】上記正極2は、通常使用される正極活物質である二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二酸化コバルト、二硫化モリブデン、二硫化チタン等の酸化物、硫化物等を主成分として形成されるものである。本発明では、高電圧が得られ、電圧の平坦性が良くなるので、特に二酸化マンガンを使用することが好ましい。この正極活物質には、通常正極の導電性を向上させるために、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の導電材料を配合する。また、この正極活物質には、ポリテトラフル

オロエチレン、ポリエチレン等の結着剤を配合する。
【0012】一方、上記負極3としては、金属リチウムまたはリチウム合金を使用する。なお、前記正極材および上記負極材は圧縮成形、ロール成形等の適当な方法で任意の形状、大きさに成形されて固体電解質電池Dの正極2および負極3として使用される。

【0013】

【実施例】以下、本発明の一実施例を示し具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものでないことは言うまでもない。

実施例1

(固体電解質の作製) ポリエチレンオキシド (M.W.=400万) 1.0g、過塩素酸リチウム0.2g、ポリジメチルシロキサン (M.W.=10万) 0.2gおよびポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン0.01gを、10 cm^3 のアセトニトリル中に25℃で溶解し、マグネティックスターラーを用いて十分に攪拌したあと、テフロン板上に厚さ100 μm となるようにキャスト成形し、直径22.0mmに打ち抜いて円板状の固体電解質を作製した。この固体電解質を、ケミカルインピーダンスアナライザー (ソーラートロン社製) を用いて、Li-Li極での複素交流インピーダンス法によってそのイオン伝導度を測定したところ、25℃において $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0014】(正極の作製) 電解二酸化マンガンと、空気雰囲気中で360℃×5時間の熱処理を行って脱水電解二酸化マンガンとした。この脱水電解二酸化マンガン80mg、アセチレンブラック10mgおよびポリテトラフルオロエチレン10mgを十分に混合し、孔径20.0mmのダイスを用いて、圧力5000 kg/cm^2 でニッケルメッシュ上に1.0mmの厚さを有する円板状物を成形して、容量12mAhの正極体を作製した。

【0015】(負極の作製) 金属リチウムシートを直径20.0mmに打ち抜き、片面にニッケルメッシュを圧着した1.0mmの厚さを有する円板状物として、容量65mAhの金属リチウム製負極体を作製した。

【0016】前記の固体電解質、正極体および負極体を

4

図1に示す構成に組み立て、正極体2にはステンレス製正極缶6を、負極体3にはステンレス製負極キャップ5をそれぞれ圧接させて、ガスケット7で封止して試験用固体電解質電池Dを作製した。この試験用固体電解質電池Dを、充放電測定装置 (北斗電工社製) を用いて1mAの定電流で充放電を200サイクル行った。初期放電電圧は3.5V、初期放電容量は6.8mAhであった。この充放電試験の後、この電池を解体して内部を観察したところ、固体電解質には何ら異常は認められなかった。

【0017】実施例2, 3

上記実施例1において、ポリジメチルシロキサンの配合量をそれぞれ0.05g、0.1gとする以外は全く同様にして固体電解質を作製し、実施例1と同様にして各固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、イオン伝導度はそれぞれ $7.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。それぞれの固体電解質を用いて、実施例1と同様に試験用固体電解質電池を作製し、充放電を200サイクル行った。初期放電電圧および初期放電容量は表1に示す通りであった。この充放電試験の後、各電池を解体して内部を観察したところ、いずれの固体電解質にも何ら異常は認められなかった。

【0018】比較例1

上記実施例1において、ポリジメチルシロキサンを配合しない以外は全く同様にして固体電解質を作製し、実施例1と同様にして固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。この固体電解質を用いて、実施例1と同様に試験用固体電解質電池を作製し、充放電を200サイクル行った。初期放電電圧および初期放電容量は表1に示す通りであった。この充放電試験の後、試験用固体電解質電池を解体して内部を観察したところ、固体電解質に微細な亀裂が生じていた。

【0019】比較例2, 3

上記実施例1において、ポリジメチルシロキサンをそれぞれ0.02g、0.3gとする以外は全く同様にして固体電解質を作製し、実施例1と同様にして各固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、イオン伝導度はそれぞれ $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。それぞれの固体電解質を用いて、実施例1と同様に試験用固体電解質電池を作製し、充放電を200サイクル行った。初期放電電圧および初期放電容量は表1に示す通りであった。この充放電試験の後、各電池を解体して内部を観察したところ、比較例3の固体電解質では、ポリシロキサンの滲み出しが見られ、比較例2の固体電解質には、微細な亀裂が生じていた。

【0020】

【表1】

(4)

特開平6-52893

5

6

		固体電解質の イオン伝導度 (S/cm)	固体電解質電池	
			初期起電力 (V)	初期放電容量 (mAh)
実施例	1	1.5×10^{-5}	3.5	6.8
	2	7.0×10^{-6}	3.4	6.6
	3	3.0×10^{-5}	3.5	7.0
比較例	1	2.0×10^{-7}	3.2	6.2
	2	4.0×10^{-7}	3.2	6.2
	3	1.0×10^{-6}	3.3	6.4

【0021】上記実施例3および比較例1の試験用固体電解質電池の充放電試験におけるサイクル回数と放電容量との関係をグラフにプロットしたところ、図2に示す通りであった。

【0022】上記表1から明らかなように、実施例の固体電解質は、25℃の低温度でも 10^{-5} S/cmオーダーという高いイオン伝導度を示し、この固体電解質を用いる固体電解質電池は、高起電力、高放電容量のものとなる。また、図2から明らかなように、充放電を繰り返すサイクル試験においても、実施例の固体電解質電池は、比較例のものに比べてその放電容量の低下が抑制され、優れた結果を示した。

【0023】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、低温度域において高イオン伝導度を示す固体電解質がえられる。したがって、この固体電解質を用いる固体電解*

*質電池は、高起電力、高放電容量で、かつ、サイクル特性に優れ、長期使用においても化学的に安定で信頼性が高く、しかも広範な温度域で電池性能を発揮するものとなる。

【図面の簡単な説明】

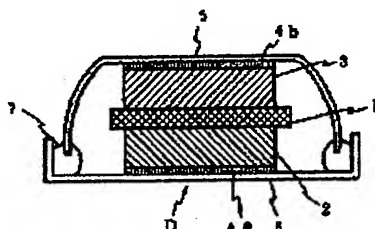
【図1】本発明の一実施例を示す固体電解質電池の模式断面図である。

【図2】実施例および比較例の固体電解質電池の充放電試験におけるサイクル回数と放電容量の関係を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 固体電解質
2 正極体
3 負極体
D 固体電解質電池

【図1】



【図2】

